

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-199863

(43)公開日 平成11年(1999)7月27日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 09 K 5/04  
// F 25 B 1/00

識別記号  
3 9 5

F I  
C 09 K 5/04  
F 25 B 1/00

3 9 5 Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-2834

(22)出願日 平成10年(1998)1月9日

(71)出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72)発明者 吉田 雄二  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 船倉 正三  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 岡座 典穂  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 混合作動流体

(57)【要約】

【課題】 成層圏オゾン層に及ぼす影響がほとんどなく、地球温暖化係数の小さいR 1 2およびR 1 3 4 aの代替として、従来の冷凍サイクル装置にそのまま用いられる混合作動流体を提供する。

【解決手段】 10重量%以下のブタン (R 6 0 0) またはイソブタン (R 6 0 0 a) と、トリフルオロヨードメタン (C F<sub>3</sub> I) と、1, 1-ジフルオロエタン (R 1 5 2 a) からなる混合作動流体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 10重量%以下のブタンまたはイソブタンと、トリフルオロヨードメタンと、1, 1-ジフルオロエタンからなることを特徴とする混合作動流体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、冷蔵庫、冷凍機等の冷凍サイクル装置の冷媒として用いられる混合作動流体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、冷蔵庫、冷凍機等の冷凍サイクル装置は、圧縮機、凝縮器、キャピラリーチューブや膨張弁等の絞り装置、蒸発器、アキュームレータ、必要に応じて用いる四方弁等を配管接続し、その内部に冷媒を循環させることにより、冷却または加熱作用を行っている。これらの冷凍サイクル装置においては、冷媒としてフロン類（以下R○○またはR○○○と記す）と呼ばれるメタンまたはエタンから誘導されたハロゲン化炭化水素類が用いられてきた。

【0003】冷凍冷蔵庫、冷凍機等においては、利用温度は通常、凝縮温度が約40°C、蒸発温度が約-30~-40°Cの範囲である。そして、冷媒としてR12（ジクロロジフルオロメタン $CCl_2F_2$ 、沸点-29.7°C）が幅広く用いられてきた。しかし、近年フロンによる成層圏オゾン層破壊が地球規模の環境問題となり、成層圏オゾン層破壊能力（ODP）が大きいため、すでにモントリオール国際条約によってその使用・生産が廃止された。このため現在では成層圏オゾン層に及ぼす影響をほとんどなくするために、分子構造中に塩素を含まないフッ化炭化水素類であるR134a（1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン $CF_3-CH_2F$ 、沸点-26.1°C）が、R12と沸点が近いこともあってR12の代替冷媒として利用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フッ化炭化水素類の冷媒は、もう一つの環境問題である地球温暖化に対する影響を示す地球温暖化係数（以下GWPと記す）は、比較的大きいとされている。1995年のIPCC（Intergovernmental Panel on Climate Change、気候変動政府間パネル）報告によれば、炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）のGWPを1としたときの積算時水平軸100年の比較値は、R12のGWPは8500、塩素を含まないフッ化炭化水素類のうちR134aのGWPは1300とされている。従って、R134aのGWPはR12の約1/6.5に低減されているものの、地球温暖化の観点からはさらなる低減が望まれている。

【0005】R134a等のフッ化炭化水素類の冷媒は、従来の圧縮機用潤滑油として用いられてきたパラフィン系やナフテン系の鉱油および一部のアルキルベンゼン油等の合成油と相溶性が悪い。このため、圧縮機から

冷媒と一緒に吐出された潤滑油が低温の蒸発器から圧縮機に帰還しなくなるおそれがある。従って、R134a等のフッ化炭化水素類を冷媒として用いる場合には、新規製品においては圧縮機用潤滑油として相溶性の良いエステル油が一般に用いられている。しかし、エステル油は、加水分解しやすく、化学材料的な信頼性について細心の注意を払う必要がある。

【0006】本発明は、上述の問題に鑑み、成層圏オゾン層に及ぼす影響がほとんどなく、地球温暖化に対する影響も小さくできる可能性のあるR12の代替となる作動流体を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、塩素を含まない1, 1-ジフルオロエタンと、R600（ブタン）またはR600a（イソブタン）のハイドロカーボン類を混合するに際して、防爆対策として塩素を含まないトリフルオロヨードメタンをさらに混合した混合作動流体を提供する。すなわち、本発明の混合作動流体は、10重量%以下のブタンまたはイソブタン、トリフルオロヨードメタン、および1, 1-ジフルオロエタンからなることを特徴とする。

【0008】1, 1-ジフルオロエタン（R152a、 $CHF_2-CH_3$ 、沸点-24.0°C）は、2個の炭素原子と2個の弗素原子と4個の水素原子からなり、分子構造中に塩素を含まないため、オゾン破壊能力がほとんどない。R152aは弱可燃性であるが、R152aのGWPは140とされており、R134aの約1/9に低減することが可能となる。

【0009】R600（ブタン $n-C_4H_10$ 、沸点-0.5°C）とR600a（イソブタン $(CH_3)_2-CH-CH_3$ 、沸点-11.8°C）のハイドロカーボン類は、オゾン破壊能力がほとんどなく、GWPもほとんどゼロとされている。また、化学構造的に鉱油や一部の合成油と近いため相溶性が良く、ハイドロカーボン類をR152aのフッ化炭化水素類に若干量混合した冷媒は、エステル油以外の従来の圧縮機用潤滑油と一緒に用いることが可能である。ここでR600（ブタン）とR600a（イソブタン）は、R152aと共に沸点混合物を作ることが明かとなった。特に、ハイドロカーボン類の混合量が10重量%以下の中のものは、潤滑油との相溶性を改善しながら実質的に共沸点混合物として取り扱うことができる。

【0010】トリフルオロヨードメタン（ $CF_3I$ 、沸点-22.7°C）は、別名ヨードトリフルオロメタンやトリフルオロメチルイオダイドとも呼ばれ、1個の炭素原子と3個の弗素原子と1個の沃素原子からなり、分子構造中に塩素を含まないため、オゾン破壊能力がほとんどない。また、 $CF_3I$ のGWPもほとんどゼロとされており、 $CF_3I$ の混合量を増やすにつれて、さらにR152aのGWPを低減させることが可能となる。 $CF_3I$ は、負触媒効果のある不燃性物質として注目されてお

り、ハイドロカーボン類やR152aの可燃性を低減し、混合量によっては不燃化できるものである。さらに、ハイドロカーボン類の鉱油や一部の合成油との相溶性を阻害することなく、エステル油以外の圧縮機用潤滑油と一緒に用いることが可能である。ここでさらに特筆すべきことは、R152aと共沸様組成を作るR600またはR600aに、CF<sub>3</sub>Iを混合した3成分系混合作動流体も、ほとんど共沸様混合物となることである。

【0011】本発明の混合作動流体は、新規冷媒としてだけでなく、レトロフィット用冷媒としても使用することができる。そして、エステル油だけでなく、従来の圧縮機用潤滑油と一緒に、通常の冷凍サイクル装置にそのまま使用可能である。上記混合作動流体を従来の圧縮機用潤滑油と共に存して使用する場合には、R600またはR600aが従来の圧縮機用潤滑油に選択的に溶解し、冷凍サイクル装置の循環組成物中のR600またはR600aの割合が減少して、さらに可燃性に対する危険を避けることができる。

【0012】本発明は、上述の組合せによって、塩素を含まないフッ化炭化水素類と、ハイドロカーボン類と、さらにはCF<sub>3</sub>I(トリフルオロヨードメタン)からなる混合物を作動流体となすことにより、成層圏オゾン層に及ぼす影響をほとんどなくすることを可能とするものであり、特定された組成範囲におけるODPも0と予想される。

【0013】また、かかる混合物は、R152aと、GWPがほとんどないハイドロカーボン類およびCF<sub>3</sub>I(トリフルオロヨードメタン)から構成されるため、これらを混合した混合物の地球温暖化に対する影響は、R134aやR152aのGWPよりさらに小さくなる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0015】《実施の形態1》表1は、10重量%以下のR600(ブタン)またはR600a(イソブタン)と、R152a(1,1-ジフルオロエタン)と、CF<sub>3</sub>I(トリフルオロヨードメタン)からなる2成分または3成分の各種組成の混合物について、0℃の一定温度における蒸気圧(飽和液圧)を示したものである。

#### 【0016】

【表1】

組成 (wt%)	R152a/CF <sub>3</sub> I/R600	R152a/CF <sub>3</sub> I/R600a
100 / 0 / 0	0.264 MPa	0.264 MPa
95 / 0 / 5	0.280	0.291
90 / 0 / 10	0.284	0.301
90 / 5 / 5	0.279	0.290
85 / 5 / 10	0.283	0.300
85 / 10 / 5	0.279	0.289
80 / 10 / 10	0.281	0.299
80 / 15 / 5	0.276	0.288
75 / 15 / 10	0.280	0.297
75 / 20 / 5	0.276	0.287
70 / 20 / 10	0.278	0.296
70 / 25 / 5	0.275	0.288
65 / 25 / 10	0.277	0.294
65 / 30 / 5	0.274	0.285
60 / 30 / 10	0.275	0.292
60 / 35 / 5	0.272	0.283
55 / 35 / 10	0.273	0.290
55 / 40 / 5	0.271	0.282
50 / 40 / 10	0.270	0.288
50 / 45 / 5	0.270	0.280
45 / 45 / 10	0.267	0.285

【0017】表1からわかるように、10重量%以下のR600(ブタン)またはR600a(イソブタン)を含む2成分のR152a/R600混合物またはR152a/R600a混合物は、R152aの単一冷媒よりも蒸気圧が高く、ほぼ共沸様混合組成となる。また、10重量%以下のハイドロカーボン類を含む3成分のR152a/CF<sub>3</sub>I/R600混合物またはR152a/CF<sub>3</sub>I/R600a混合物においては、表1に示したすべてのCF<sub>3</sub>IとR152aの割合において、R152aの単一冷媒よりも蒸気圧が高く、ほぼ共沸様混合組成となる。

【0018】ここで、10重量%以下のR600(ブタン)やR600a(イソブタン)と、CF<sub>3</sub>Iと、R152aからなる混合作動流体のGWPは、ハイドロカーボン類とCF<sub>3</sub>IのGWPがほとんどゼロであるため、CF<sub>3</sub>Iの混合量を増やすにつれて、さらにR152aのGWPを低減して、R134aのGWPよりも小さくなる。

【0019】《実施の形態2》表2は、特定組成のR152a/CF<sub>3</sub>I/R600混合物からなる3成分系の理想的な冷凍性能を示す。ただし、凝縮平均温度が40℃、蒸発平均温度が-40℃、凝縮器出口過冷却度が0deg、蒸発器出口過熱度が70degの場合の性能であり、冷凍能力には蒸発器出口過熱域の顯熱は含めていない。

【0020】

\* \* 【表2】

冷媒	R152a/CF <sub>3</sub> I/R600				
組成(wt%)	90/5/5	80/15/5	70/25/5	60/35/5	50/45/5
冷凍能力(R134a比)	1.084	1.080	1.075	1.067	1.057
成績係数(R134a比)	1.104	1.106	1.108	1.111	1.114
凝縮圧力( MPa )	0.945	0.938	0.929	0.918	0.906
蒸発圧力( MPa )	0.050	0.050	0.050	0.050	0.049
吐出温度( °C )	145.2	145.0	144.9	144.8	144.7
凝縮温度勾配(deg)	0.08	0.08	0.12	0.19	0.30
蒸発温度勾配(deg)	0.27	0.23	0.19	0.16	0.13

【0021】表2からわかるように、R600の割合を5重量%に固定すると、すべてのCF<sub>3</sub>Iを含む3成分系において、冷凍能力と成績係数の両方がR134aよりも改善される。また、凝縮過程と蒸発過程における温度勾配はいずれも1deg以下であり、共沸様混合物としてほとんど単一冷媒と同様な取扱いができる。

【0022】表3は、特定組成のR152a/CF<sub>3</sub>I

※/R600a混合物からなる3成分系の理想的な冷凍性能を示す。ただし、凝縮平均温度が40°C、蒸発平均温度が-40°C、凝縮器出口過冷却度が0deg、蒸発器出口過熱度が70degの場合の性能であり、冷凍能力には蒸発器出口過熱域の頭熱は含めていない。

【0023】

【表3】

冷媒	R152a/CF <sub>3</sub> I/R600a				
組成(wt%)	85/5/10	75/15/10	65/25/10	55/35/10	45/45/10
冷凍能力(R134a比)	1.123	1.120	1.114	1.106	1.093
成績係数(R134a比)	1.082	1.084	1.086	1.089	1.093
凝縮圧力( MPa )	0.983	0.975	0.965	0.952	0.935
蒸発圧力( MPa )	0.054	0.054	0.054	0.054	0.053
吐出温度( °C )	141.4	141.0	140.5	139.9	139.3
凝縮温度勾配(deg)	0.34	0.33	0.33	0.37	0.46
蒸発温度勾配(deg)	0.98	0.91	0.80	0.67	0.73

【0024】表3からわかるように、R600の割合を10重量%に固定すると、すべてのCF<sub>3</sub>Iを含む3成分系において、冷凍能力と成績係数の両方がR134aよりも改善される。また、凝縮過程と蒸発過程における温度勾配は、いずれも1deg以下であり、共沸様混合物としてほとんど単一冷媒と同様な取扱いができる。

【0025】

【発明の効果】以上の説明から明らかのように、本発明によれば次のような効果が得られる。

(1) 本発明による混合作動流体は、共沸様混合物であ

り、R12の代替冷媒として使用されているR134aに比べ、GWPが大幅に小さく、冷凍能力と成績係数の両方が改善される。

(2) 本発明による混合作動流体をエステル油以外の従来の圧縮機用潤滑油を含む冷凍サイクル装置中で冷媒として使用する場合には、R600またはR600aが潤滑油に選択的に溶解し、循環組成物中のR600またはR600aの割合が減少し、CF<sub>3</sub>Iが負触媒効果のある不燃性物質であるため、可燃性に対する危険を避けることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 松尾 光晴

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内